

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-49004

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 F 3/11			B 2 2 F 5/00	1 0 1 C
B 2 1 C 37/02			B 2 1 C 37/02	A
C 2 2 C 19/03			C 2 2 C 19/03	A
// B 2 1 C 1/00		9154-4E	B 2 1 C 1/00	A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-203241

(22) 出願日 平成7年(1995)8月9日

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 古谷 修一

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(72) 発明者 植木 達彦

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古

河電気工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 形状記憶板状体

(57) 【要約】

【目的】 形状記憶効果を有する多孔性板、布、紙等の形状記憶板状体を提供する。

【構成】 形状記憶効果を発現するNi-Ti合金繊維が湿式抄紙法又は乾式不織布製法により板状に成形され、前記成形体が前記合金繊維が互いに結着する温度で焼結されている形状記憶板状体。

【効果】 形状記憶効果を有する為、フィルター、医療材料、衣服、事務用品等に用いて、それらの装着性や耐久性を向上させることができる。又合金繊維同士が結着しているので強度も高い。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 形状記憶効果を発現するNi-Ti合金繊維が湿式抄紙法又は乾式不織布製法により板状に成形され、前記合金繊維が互いに結着する温度で焼結されていることを特徴とする形状記憶板状体。

【請求項2】 形状記憶効果を発現するNi-Ti合金繊維を所定量含有するパルプ繊維が、湿式抄紙法により板状に成形されていることを特徴とする形状記憶板状体。

【請求項3】 形状記憶効果を発現するNi-Ti合金繊維を所定量含有する有機繊維が、湿式抄紙法又は乾式不織布製法により板状に成形されていることを特徴とする形状記憶板状体。

【請求項4】 請求項1乃至請求項3記載の形状記憶板状体が所定形状に成形され、前記成形体に形状記憶熱処理が施されていることを特徴とする形状記憶板状体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フィルター、医療材料、衣服、事務用品等に使用される、形状記憶効果を有する多孔板、布、紙等の形状記憶板状体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、形状記憶効果を有する線材は実用化されているが、形状記憶効果を有する多孔板、布、紙等の板状体は未だ実用化されていない。これは、Ni-Ti合金は圧延加工性が悪く、薄板に加工するのが困難な為である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】形状記憶効果を有する板状体は、従来材にない装着性や耐久性等が期待され、その開発が強く望まれている。本発明者等は、このような事態を踏まえて鋭意研究を行い、形状記憶効果を発現するNi-Ti合金繊維を湿式抄紙法等により板状に成形し得ること、更に、前記成形体を焼結して合金繊維同士を結着させることにより、板状成形体の強度を改善できることを突き止め、更に研究を進めて本発明を完成させるに至った。本発明の目的は、形状記憶効果を有する多孔性板、布、紙等の形状記憶板状体を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、形状記憶効果を発現するNi-Ti合金繊維が湿式抄紙法又は乾式不織布製法により板状に成形され、前記合金繊維が互いに結着する温度で焼結されていることを特徴とする形状記憶板状体である。

【0005】この発明において、形状記憶効果を発現するNi-Ti合金繊維（以下合金繊維と略記する）とは、長さの短い細線やチップ状切削屑等のNi-Ti合金である。前記合金繊維は、形状記憶熱処理を施すことにより形状記憶効果を発現するもので、既に形状記憶熱

処理を施したもので、形状記憶熱処理を施す前のものでも良い。ここで形状記憶熱処理とは、Ni-Ti合金の成形体を、記憶させたい形状に拘束した状態でAf点（マルテンサイトからオーステナイトへの変態終了温度）以上の温度で加熱することである。この発明において、形状記憶効果とは、超弾性効果を含むもので、用いたNi-Ti合金のAf点が使用温度より高ければ、加熱により元の形状が復元され（形状記憶効果）、Af点の使用温度より低ければ、加熱を要せずに元の形状が復元される（超弾性効果）ことを言う。

【0006】この発明にて用いられる湿式抄紙法又は乾式不織布製法は、紙又は布の製造に通常使用される方法である。例えば、湿式抄紙法は、形状記憶効果を発現するNi-Ti合金繊維を70wt%以上配合した水スラリーを作り、これに脱水プレスと加熱乾燥を順に施して板状体に成形する方法である。乾式不織布製法は、短く切ったNi-Ti合金繊維を空気搬送により所定厚さに積層し、これをプレスして成形する方法である。

【0007】湿式抄紙法又は乾式不織布製法により得られた成形体は、通常、多孔性のものとなる。この成形体は、合金繊維が互いに結着する温度で焼結することにより強化される。前記焼結は、還元性ガス、不活性ガス等のガス雰囲気中、又は真空中で、Ni-Ti合金の融点（約1300℃）以下の温度に加熱して行われる。焼結は、通常900℃以上の温度で行われ、特に1000～1200℃の高温で行うと結着が確実に行えて好ましい。焼結温度は、Af点より高温の為、成形体を所定形状に拘束して焼結すれば、焼結と同時に形状記憶熱処理が施される。

【0008】この発明において、焼結性を高める為、合金表面の酸化皮膜を酸で除去することが好ましい。細線の場合は、伸線後に酸洗し、その後所定寸法に切断すると良い。酸洗液は、弗酸：硝酸：水＝1：4：5の組成のものが好ましい。

【0009】前記の湿式抄紙法で水スラリーを作る際、結着剤として水に溶けやすいPVA繊維等を少量添加すると良い。前記PVA繊維は、多くの親水基を有しているので水和膨潤されて合金繊維中に均一に分散し、脱水プレス工程での合金繊維の分散性を高める。この結着剤は400～500℃で熱分解するので、焼結を行った形状記憶板状体には残らない。

【0010】この発明において、焼結の前後又は焼結中に加圧処理を入れると合金繊維間の結着性が改善される。又焼結後、プレス又は圧延等により加工歪を与えてから形状記憶熱処理を施すと形状記憶効果が向上し又厚み等の寸法が正確に出せる。この発明にて用いるNi-Ti合金繊維は、直径10～200μm、長さ3～40mm程度のものが分散性に優れ好ましい。

【0011】請求項1記載の形状記憶板状体に、パルプ繊維又は有機繊維を層状に複合して紙又は布として使用することも可能である。パルプ繊維又は有機繊維を層状

に複合する方法としては、①パルプ繊維又は有機繊維の水スラリーを作り、これを形状記憶板状体に積層させたのち、脱水プレスと加熱乾燥を順に施す湿式抄紙法、②パルプ繊維又は有機繊維を、形状記憶板状体上に、空気搬送で所定厚さに積層し、これをプレスして成形する乾式不織製法、③パルプ繊維又は有機繊維を予めシート状に成形し、これを形状記憶板状体に圧着又は接着する方法等がある。パルプ繊維又は有機繊維は形状記憶板状体の片面、又は両面のいずれに複合しても良い。

【0012】請求項1記載の形状記憶板状体にパルプ繊維又は有機繊維が層状に複合したものは、基体となるNi-Ti合金板状体の構成繊維が互いに結着しているので強度が高い。又パルプ繊維や有機繊維の厚さを容易に厚くできる。既に、焼結又は形状記憶熱処理が施されているので、パルプ繊維又は有機繊維に耐熱性の低い材料が使用できる。パルプには、通常の木材パルプが使用され、有機繊維には、例えば、アクリル、ポリエステル、PET繊維等の任意の有機繊維が用いられる。

【0013】請求項1記載の形状記憶板状体に、形状記憶効果を発現するNi-Ti合金線よりなる金網を重ね、この金網と前記形状記憶板状体、又は前記金網同士が互いに結着する温度で焼結させたものは、重ねる金網の枚数により任意の厚さにできる。又Ni-Ti合金の金網（以下、合金金網と略記する）を薄く形成することにより、合金金網を多数枚重ねても柔軟性や屈曲性に富んだ形状記憶板状体が得られる。表面に合金金網を入れるので外觀が良くなる。

【0014】請求項2記載の発明は、形状記憶効果を発現するNi-Ti合金繊維を所定量含有するパルプ繊維が、湿式抄紙法により板状に成形されていることを特徴とする形状記憶板状体である。

【0015】この発明の形状記憶板状体は、通常紙に使用されるパルプ繊維にNi-Ti合金繊維を所定の割合で混合して抄紙したもので、合金繊維が多いほど、形状記憶効果は大きくなるが、紙の表面品質は悪くなる。これを改良するには、この紙の上に更にパルプ繊維を積層すれば良い。形状記憶熱処理は、例えば、板状成形体を、記憶させる形状の鉄製金型に入れSUS製の針金で縛って拘束し、この状態で200～550℃で10～100分間加熱して行う。

【0016】請求項3記載の発明は、形状記憶効果を発現するNi-Ti合金繊維を所定量含有する有機繊維が、湿式抄紙法又は乾式不織布製法により板状に成形されていることを特徴とする形状記憶板状体である。

【0017】この発明では、通常布等に使用される有機繊維に合金繊維を所定の割合で混合し、これを湿式抄紙法又は乾式不織布製法により板状に成形したもので、合金繊維が多いほど、形状記憶効果は大きくなるが、得られる布の表面品質は悪くなる。これを改良するには、この布の上に更に有機繊維を積層すれば良い。形状記憶熱

処理は、前述の請求項2記載の発明の場合と同様にして行われる。

【0018】請求項4記載の発明は、請求項1乃至請求項3記載の形状記憶板状体が所定形状に成形され、前記成形体に形状記憶熱処理が施されていることを特徴とする形状記憶板状体である。

【0019】この発明は、請求項1乃至請求項3記載の形状記憶板状体が、例えば平板状の場合、この平板状の形状記憶板状体を、記憶させる所定形状に拘束して形状記憶熱処理を施すものである。形状記憶熱処理は、前述の請求項2記載の発明の場合と同様にして行われる。

【0020】請求項2又は請求項3記載の発明において、合金繊維に、直線状に形状記憶させた合金繊維を用いると、そのまま、皺のない紙又は布の形状記憶板状体が得られる。この方法では、先に形状記憶処理が施されているので、融点の低いアクリル繊維やポリエステル繊維等も使用できる。

【0021】請求項1乃至請求項4記載の発明において、形状記憶効果を発現する合金繊維に、Niを49～52at%含有し残部がTi及び不可避不純物からなる組成、又は前記Ni及び／又はTiの一部を0.01～2at%のFe、Cr、Al、V、Mn、Co、Nb、0.01～10%のCu、0.01～30%のPd、の内の1種以上で置換した組成からなる合金繊維を用いると、特に優れた形状記憶効果又は超弾性効果が得られる。

【0022】

【実施例】以下に本発明を実施例により詳細に説明する。

（実施例1）Niを50.85at%含有し残部がTi及び不可避不純物からなるNi-Ti合金素材を直径50μmの細線に伸線加工し、弗硝酸で表面のスケールを除去後、これを長さ15mmに切断して合金繊維とし、この合金繊維にPVA繊維を10wt%混合し、この混合繊維を、水に分散させて水スラリーとし、この水スラリーに脱水プレスと加熱乾燥の工程を順に施して（湿式抄紙法）板状に成形した。次に前記板状成形体を平らにプレスした状態で、1100℃のアルゴンガス雰囲気中で焼結処理して厚さ0.4mmの形状記憶板状体を得た。PVA繊維にはクラレ社製のフィブリボンVPB105-1-3（商品名）を用いた。得られた形状記憶板状体は、Af点が15℃で、合金繊維同士が結着していて強度が高く、且つ多孔質のものであった。この形状記憶板状体をフィルターとして25℃の屋内で用いたところ、使用中変形しても、合金繊維の超弾性効果により、直ぐに元の平らな形状に戻り、長期間良好な状態で使用することができた。

【0023】（実施例2）Niを50.6at%、Feを0.2at%含有し残部がTi及び不可避不純物からなるNi-Ti合金素材を直径120μmの細線に伸線加工し、弗硝酸で表面のスケールを除去後、これを30mmの長さに切断し、この繊維を金網上に空気搬送により所定厚さに積層

し、この積層体をプレスして(乾式不織製法)板状に成形した。この成形体を湾曲した状態に拘束して1100℃のアルゴンガス雰囲気中で焼結と同時に形状記憶処理を行った。得られた形状記憶板状体は、A f 点が5℃で、合金繊維同士が結着して強度が高く、且つ多孔質なものであった。この形状記憶板状体をフィルターとして10~20℃の屋外で用いたところ、使用中変形しても、合金繊維の超弾性効果により、直ぐに元の平坦な形状に戻り、長期間良好な状態で使用することができた。

【0024】(実施例3) 実施例1で作製した板状の成形体を、プレスせずにそのままの状態、1100℃の水素ガス雰囲気中で焼結処理して厚さ0.5mmの形状記憶板状体を作製した。次にこの形状記憶板状体をSUS製円柱に巻付け、周囲をSUS線で縛って円管形状に拘束し、この状態で500℃の真空中で30分間加熱して形状記憶熱処理を施した。得られた形状記憶板状体を、人の腕に巻いたガーゼの抑えとして使用したところ、合金繊維の超弾性効果により、常に適度の締付け力が働いて、ガーゼが良好に抑えられた。

【0025】(実施例4) 実施例1で得られた形状記憶板状体に紙を接着して複合紙を作製した。この複合紙を回覧板に使用したところ、合金繊維の超弾性効果により、皺等が発生せず、長期間良好な状態で使用できた。

【0026】(実施例5) 実施例1で得られた形状記憶板状体にポリエステル布を接着して複合布を作製した。この複合布をネクタイに使用したところ、合金繊維の超弾性効果により、皺のない良好な状態で長期間使用できた。気温の低い冬期は、温風を吹付けることにより容易に皺を延ばすことができた。

【0027】(実施例6) Niを50.7at%含有し残部がTi及び不可避不純物からなる組成のNi-Ti合金素材を直径40μmの細線に伸線加工し、弗硝酸で表面のスケールを除去後、この細線に張力を付与して直線状に保持した状態で400℃15分間加熱して形状記憶熱処理を施し、次いでこれを10mmの長さに切断して合金繊維とし、この合金繊維をパルプ繊維に10wt%混合し、この混合繊維を水に分散させて水スラリーとした。次にこの水スラリーに脱水プレスと加熱乾燥の工程を順に施して形状記憶板状体を得た。得られた形状記憶板状体はA f 点が25℃の形状記憶複合紙である。これを袋として用いたところ、ドライヤーで温風を吹付けるだけで容易に皺がとれ、長期間新品同様に使用できた。

【0028】(実施例7) Niを50.5at%、Feを0.4at%含有し残部がTi及び不可避不純物からなるNi-Ti合金素材を直径10μmの細線に伸線加工し、弗硝酸で表面のスケールを除去後、これを4mmの長さに切断して合金繊維とし、この合金繊維をパルプ繊維に30wt%混合し、この混合繊維を水に分散させて水スラリーとし、この水スラリーに脱水プレスと加熱乾燥の工程を順に施して板状の成形体を作製した。次にこの板状体を、平らに

プレスした状態で230℃の真空中で15分間加熱して形状記憶熱処理を施した。得られた形状記憶板状体はA f 点が5℃の形状記憶複合紙である。これを袋として用いたところ、超弾性効果により、常に皺のない状態で、長期間新品同様に使用できた。

【0029】(実施例8) 実施例6で作製した合金繊維をPET繊維に10wt%混合し、この混合繊維を金網上に空気搬送により所定厚さに積層し、この積層体をプレスする乾式不織布製法により形状記憶板状体を得た。得られた形状記憶板状体はA f 点が25℃の形状記憶複合布である。これを旗として用いたところ、皺が発生しても、ドライヤーで温風を吹付けるだけで容易に皺がとれ、長期間良好に使用できた。

【0030】(実施例9) Niを45.5at%、Cuを5at%、Crを0.2at%含有し残部がTi及び不可避不純物からなるNi-Ti合金素材を直径10μmの細線に伸線加工し、弗硝酸で表面のスケールを除去後、これを4mmの長さに切断して合金繊維とし、この合金繊維をPVA繊維に10wt%混合し、この混合繊維を水に分散させて水スラリーとし、次いでこの水スラリーに脱水プレスと加熱乾燥の工程を順に施して、厚さ0.3mmの板状に成形した。次に前記成形体を平らにプレスした状態で500℃のアルゴンガス雰囲気中で20分間加熱して形状記憶熱処理を施した。次にこの板状体の両面に厚さ0.2mmのポリエステル不織布を接着した。得られた形状記憶板状体はA f 点が20℃の形状記憶複合布である。この布を用いてワイシャツを作製したが、洗濯後も温風を吹付けるだけで、皺のない元の状態に簡単に戻すことができた。

【0031】(実施例10) Niを50.5at%、Feを0.4at%含有し残部がTi及び不可避不純物からなるNi-Ti合金素材を直径10μmの細線に伸線加工し、弗硝酸で表面のスケールを除去後、これを4mmの長さに切断して合金繊維とし、この合金繊維をPET繊維に40wt%混合し、この混合繊維を水に分散させて水スラリーとし、この水スラリーに脱水プレスと加熱乾燥の工程を順に施して厚さ0.4mmの板状に成形した。次いでこの成形体を平らにプレスした状態で280℃のアルゴンガス中で15分間加熱して形状記憶熱処理を施した。この熱処理により、形状記憶と同時に、PET繊維同士の結着がなされた。得られた形状記憶板状体は、A f 点が5℃の高強度の形状記憶複合布である。この布を用いてズボンを作製したが、このズボンは、超弾性効果により、折り目がとれず、正座してもヒザ部分が飛び出るようなことがなかった。又強さも十分あり、破れたりすることがなかった。

【0032】(実施例11) Niを50.7at%含有し残部がTi及び不可避不純物からなる組成のNi-Ti合金を伸線加工法により、直径40μmの細線に加工し、弗硝酸で表面のスケールを除去後、この細線を10mmの長さに切断し、この合金繊維をPVA繊維に10wt%混合し、この混合繊維を水に分散させて水スラリーとし、この水スラ

リーに脱水プレスと加熱乾燥の工程を順に施して板状に成形した。次に、この成形体の上面と下面に直径 $30\mu\text{m}$ のNi-Ti合金細線からなる金網を積層し、これを加圧しながら $1100^\circ\text{C}$ のアルゴンガス雰囲気中で焼結した後、冷間圧延により、厚さ $0.35\text{mm}$ の多孔板とした。次いでこれを人の上あご形状に湾曲させて成形し、この成形体を金型に入れて拘束した状態で $500^\circ\text{C}$ で30分間加熱して形状記憶熱処理を行った。得られた形状記憶板状体は、Af点が $25^\circ\text{C}$ の湾曲形状の多孔板である。この湾曲

多孔板の周囲に義歯を植設して、入れ歯として用いたところ、合金繊維及び合金金網の超弾性効果により、従来のステンレス製のものと比較して、型くずれが少なく、長期間良好な状態で装着できた。

【0033】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明の形状記憶板状体は、フィルター、医療材料、衣服、事務用品等に用いて、それらの装着性や耐久性を向上させ得るもので、工業上顕著な効果を奏する。

拒絶理由通知書

産総研  
4/13

特許出願の番号 特願2004-510490  
起案日 平成20年 2月 6日  
特許庁審査官 河野 一夫 9833 4K00  
特許出願人代理人 小栗 昌平 (外 2名) 様  
適用条文 第29条第2項、第36条

この出願は、次の理由によって拒絶をすべきものです。これについて意見がありましたら、この通知書の発送の日から60日以内に意見書を提出してください。

理 由

1. この出願の下記の請求項に係る発明は、その出願前に日本国内又は外国において、頒布された下記の刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となった発明に基いて、その出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が容易に発明をすることができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。
2. この出願は、特許請求の範囲の記載が下記の点で、特許法第36条第6項第2号に規定する要件を満たしていない。

記 (引用文献等については引用文献等一覧参照)

請求項10, 12, 14, 15

理由1

引用文献等1-4

備考:

引用文献1, 2には、それぞれ逆変態終了点以下の温度で組成的伸びを付与された形状記憶合金材料を複合してなる高分子基複合材料において形状記憶合金材料を加熱し収縮力を発生させる技術が記載されている。

そして、直径60 $\mu$ m以下のTi-Niワイヤは例えば引用文献3, 4に記載の如く周知であり、引用文献1, 2に記載の高分子基複合材料を製造する際に用いる形状記憶合金材料として例えば引用文献3, 4に記載の如きワイヤを使用することに特段の困難事由は認められない。

理由2

イ.

請求項1には「相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相が現れる」と記載されているが、「相変態温度」を「介」という記載が具体的に如何なる状態を表すものか不明であるため請求項1に係る「形状記憶合金」においてどのように「オーステナイト相とマルテンサイト相が現れる」のか不明であるので、請求項1に係る発明が明確でない。

また、請求項2-15についても同様である。

ロ.

請求項5-9は請求項3を引用しているが、請求項3には「(削除)」とのみ記載されておりその意味するところが不明であるので、これら各請求項に係る発明が明確でない。

ハ.

請求項12には「よろ行り」と記載されており、当該記載の意味するところが不明であるので、請求項12に係る発明が明確でない。

(『より行う』の誤記か。)

(補正を行う際には、請求項4-9, 11-12, 14-15における請求項間の引用関係が出願人の真に意図するものであるか否かについて、十分に確認されたい。)

#### 引 用 文 献 等 一 覧

1. 特開平06-212018号公報
2. 特開平09-176330号公報
3. 特開平10-146612号公報
4. 特開平09-049004号公報

---

#### 先行技術文献調査結果の記録

・調査した分野   IPC   C22C   1/00   -   49/14  
                  C22F   1/00   -   3/02  
                  B29C   67/14

この先行技術文献調査結果の記録は、拒絶理由を構成するものではない。

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせ、または面接のご希望がございましたら下記までご連絡下さい。

特許審査第三部 金属電気化学 河野 一夫

TEL. 03(3581)1101 内線3435 FAX. 03(3501)0673